[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 67/04 (2006.01)
C07C 69/145 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816979.4

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237044C

[22] 申请日 2002.8.28 [21] 申请号 02816979.4
[30] 优先权
[32] 2001.8.30 [33] GB [31] 0120989.9
[86] 国际申请 PCT/GB2002/003930 2002.8.28
[87] 国际公布 WO2003/020681 英 2003.3.13
[85] 进入国家阶段日期 2004.2.27
[71] 专利权人 南密西西比研究基金会大学
地址 美国密西西比州
[72] 发明人 B·P·格雷斯 N·J·哈泽尔
审查员 陈 宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

用于生产乙酸 C_4—酯的方法

[57] 摘要

用于处理包含异丁烯和 1，3－丁二烯的混合 C_4 物流的方法，包括(a)在加成反应器中使该物流与乙酸反应，(b)取出包含异丁烯、仲丁烯基乙酸酯、正丁烯基乙酸酯和叔丁基乙酸酯的产品，和从该产品中回收正丁烯基乙酸酯，和分离和循环叔丁基乙酸酯到加成反应器。该方法提供提高的乙酸利用效率以及有用的产品，例如正丁烯基和仲丁烯基乙酸酯，其可以被分离和直接销售，或者转化为其他产品。可以分离和直接使用未反应的异丁烯，或者使之循环和二聚成二－异丁烯—另一种有用的产品。

1. 用于处理包含异丁烯和1,3-丁二烯的混合C_4物流的方法，所述方法包括:

a)在加成反应器中使乙酸与所述物流反应，

b)从所述加成反应器中抽出包含异丁烯、仲丁烯基乙酸酯、正丁烯基乙酸酯和叔丁基乙酸酯的产品物流，和

c)从所述产品物流中回收正丁烯基乙酸酯，其特征在于

d)叔丁基乙酸酯被循环回到所述加成反应器。

2. 权利要求1的方法，其中从产品物流中回收异丁烯。

3. 权利要求2的方法，其中所述异丁烯通过蒸馏回收。

4. 权利要求1的方法，其中异丁烯被循环回到所述加成反应器。

5. 权利要求1的方法，其中所述混合C_4物流通过丁烷或者丁烯的脱氢或者通过石脑油的蒸汽裂化获得。

6. 权利要求1的方法，其中所述混合C_4物流除异丁烯和1,3-丁二烯外，包含一种或多种的异丁烷、正丁烷、1-丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1,2-丁二烯、丙二烯、甲基乙炔、乙基乙炔、二甲基乙炔、乙烯基乙炔、丁二炔和C_5炔烃。

7. 权利要求1的方法，其中在所述加成反应器中，所述混合C_4物流中的丁二烯与乙酸的相对摩尔比在1:1到1:10的范围内。

8. 权利要求1的方法，其中所述加成反应在40到90℃的温度下进行。

9. 权利要求1的方法，其中所述加成反应使用非均相催化剂进行。

10. 权利要求9的方法，其中所述非均相催化剂包括沸石或者强酸离子交换树脂。

11. 权利要求1的方法，其中水在加成反应中的存在量基于反应器的总装料量在0.5和20w/w%之间。

12. 权利要求9的方法，其中所述加成反应在高剪切条件下进行。

13. 权利要求1的方法，其中将聚合抑制剂加入所述加成反应混合物。

14. 前述权利要求任何一项的方法，其中将从所述产品物流中回收的正丁烯基乙酸酯氢化以生产乙酸丁酯。

15. 权利要求1的方法，其中包含叔丁基乙酸酯、正丁烯基乙酸酯

和仲丁烯基乙酸酯的产品物流的组分通过共沸分离方法从所述产品物流中分离。

16. 权利要求1的方法，其中从产品物流中回收二-异丁烯。

用于生产乙酸C_4-酯的方法

本发明涉及用于处理包含异丁烯和1,3-丁二烯的混合C_4物流的方法。

在石脑油水蒸汽-裂化中，石脑油在水蒸汽稀释剂存在下、在700和900℃之间的温度下分解。该方法生产许多产品，包括异构丁烷、1,3-丁二烯和异构丁烯(例如1-丁烯、2-丁烯和异丁烯)。这些化合物可以作为混合C_4物流分离出来。

如WO 00/26175所描述的，混合C_4物流可以在催化剂存在下与乙酸接触。在所述反应条件下，C_4物流中的丁二烯与乙酸反应，产生正丁烯基和仲丁烯基乙酸酯。仲异构体可以循环回到反应器。另一方面，正异构体被回收和氢化以生产乙酸正丁酯，其是有用的溶剂。

不是所有最初进料到反应器中的乙酸均在丁二烯/乙酸加成反应中被消耗。相反，某些乙酸与混合C_4原料中存在的异丁烯反应产生乙酸叔丁基酯。该副产品从产品混合物中被分离出来，并且再被裂化成异丁烯和乙酸。异丁烯通过蒸馏进行回收，并且作为例如生产聚异丁烯(PIB)的原料来销售。乙酸被循环回到反应器，并且可以在反应器中所发生的加成反应之一中被重新消耗。

在WO 00/26175的方法中需要的裂化和蒸馏设备能增加全过程的成本和复杂性。因此，本发明的目的之一是提供用于处理这类混合C_4物流的替代方法。

根据本发明，提供了用于处理包含异丁烯和1,3-丁二烯的混合C_4物流的方法，该方法包括:

a)使乙酸与所述物流在加成反应器中反应，

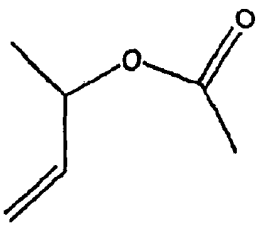
b)从加成反应器中抽出产品物流，其包含异丁烯、仲丁烯基乙酸酯、正丁烯基乙酸酯和叔丁基乙酸酯，和

c)从产品物流中回收正丁烯基乙酸酯，其特征在于

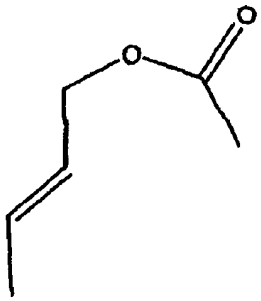
d)叔丁基乙酸酯被循环回到所述加成反应器。

为了避免引起疑问，仲丁烯基乙酸酯和正丁烯基乙酸酯具有以下结构:

仲丁烯基乙酸酯



正丁烯基乙酸酯



在加成反应器的操作条件下，异丁烯和乙酸一起可逆地反应形成叔丁基乙酸酯，并且因此在稳定的操作条件下，异丁烯、乙酸和乙酸叔丁酯基本上处于平衡状态。因此，通过将叔丁基乙酸酯循环回到反应器，在反应回路中叔丁基乙酸酯的量最终接近基本上恒定的值。通过控制如此产生的叔丁基乙酸酯的量，在异丁烯和乙酸之间的反应中消耗的乙酸的量得以维持在基本上恒定的水平。这样留下了可以用于所希望的反应例如与1,3-丁二烯的加成反应的显著比例的最初的乙酸原料。虽然在本发明中，优选异丁烯不通过如WO 00/26175所描述的将叔丁基乙酸酯裂化来生产，但是存在于初始混合C_4物流中的任何未反应的异丁烯可以例如通过蒸馏或者闪蒸分离技术来回收。

在本发明方法中用作原料的混合C_4物流可以是例如丁烷或者丁烯的脱氢或者石脑油的蒸汽裂化等反应的副产品。这类混合C_4物流常常包含异丁烯和1,3-丁二烯。混合C_4物流还可以包含一种或多种的以下物质：异丁烷、正丁烷、1-丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1,2-丁二烯、丙二烯、甲基乙炔、乙基乙炔、二甲基乙炔、乙烯基乙炔、丁二炔和C_5炔烃。在本发明的一个实施方案中，混合C_4物流是石脑油蒸汽裂化的副产品，其包含异丁烷（例如1-2%v/v）、正丁烷（例如2-

4%v/v)、异丁烯(例如25-29%v/v)、1-丁烯(例如8-10%v/v)、反式-2-丁烯(例如6-8%v/v)、顺式-2-丁烯(例如3-5%v/v)、1,3-丁二烯(例如43-48%v/v)、1,2-丁二烯(例如0-2%v/v)、丙二烯(例如0-1%v/v)、甲基乙炔(例如0-1%v/v)、乙基乙炔(例如0-1%v/v)、二甲基乙炔(例如0-1%v/v)、乙烯基乙炔(例如0-1%v/v)、丁二炔(例如0-痕量)和C_5炔烃(例如0-痕量)。应当理解，后一种物流的精确组成可以取决于石脑油进料组成和裂化器的操作等因素而变化。

如步骤a)中所描述的，混合C_4物流在加成反应器中与乙酸反应。用于加成步骤的反应条件详细描述于WO 00/26175。混合C_4物流中的丁二烯与乙酸的相对摩尔比可以为5:1到1:50、优选1:1到1:10。

加成反应可以在20到140℃、优选40到90℃的温度下进行。该反应可以使用均相催化剂或者非均相催化剂进行，后者是优选的。适合的催化剂包括酸性催化剂，例如沸石，和强酸离子交换树脂。适合的离子交换树脂包括Amberlyst 15®和Amberlite IR120®。这类树脂的一部分酸性中心可以与大的抗衡离子交换，例如烷基吡啶鎓、季烷基铵、季钾和季磷鎓化合物。例如可以使用四苯基磷鎓抗衡离子。这些抗衡离子可以占可用的酸性中心的最多10%。

存在于加成步骤中的水的量基于反应器的总装料量可以在0.05和50%w/w之间、优选0.5和20w/w%之间。

在某些情况下，在延长使用之后，非均相催化剂的活性可能降低。这可能是由于活性位点被1,3-丁二烯低聚和聚合产物封阻。在此情况下，在高剪切条件下进行加成反应可能是有利的，因为据信高剪切速率能降低由于形成这类低聚和聚合产物而造成的活性位点的封阻。可选择地或者另外地，可以将聚合抑制剂加入到反应混合物中。这类抑制剂是本领域中众所周知的。然而，当低聚和聚合产物存在于产品物流中时，可以将其回收和循环回到反应器。

加成反应可以使用任何适合的反应器来进行。例如，可以使用固定床、浆液、喷淋床、总线环管或者流化床反应器。

混合C_4物流和乙酸之间的反应产生产品物流，其在步骤b)中从加成反应器中抽出。该产品物流包含加成产物，尤其包含正丁烯基乙酸酯、仲丁烯基乙酸酯和叔丁基乙酸酯。优选，这类加成产物占产品物流的1到99%w/w，例如5到50%w/w。正丁烯基乙酸酯和仲丁烯基乙酸酯由乙酸

对丁二烯的加成产生，而叔丁基乙酸酯由乙酸和异丁烯之间的反应产生。然而，这类加成反应一般地不进行完全，并且受许多因素控制，包括反应是如何进行的(例如LHSV)、反应动力学和平衡常数。因此，未反应的异丁烯和任选地未反应的1,3-丁二烯也存在于产品物流之中。这些未反应的C_4组分是相对挥发性的，并且可以例如借助于使用任何适合的分离单元、例如闪蒸罐的气体分离方法进行分离。在这类分离步骤期间，产品物流中的其他挥发性C_4组分，例如未反应的异构丁烷、1-丁烯和2-丁烯也可以得到分离。当丁二烯存在于分离的混合物中时，该分离的混合物可以选择性地进行氢化。该选择氢化步骤主要地将丁二烯转化成1-丁烯。另外，可能发生生成2-丁烯的异构化，以及进一步氢化生成丁烷。

未反应的C_4组分的分离的混合物可以用作原料，例如用于烷基化，或者用于蒸汽裂化。可选择地，未反应的C_4组分的混合物可以分离(例如通过物理和/或化学方法)成一种或多种用于出售或者使用的组分。例如，可以将异丁烯回收和聚合以生产聚异丁烯(PIB)。例如，可以作为混合物分离1-丁烯和/或2-丁烯并且用作燃料添加剂。

除上述的化合物外，产品物流还可以包含聚合副产品，例如C_8烯烃(例如来源于异丁烯的二-异丁烯)、辛三烯(例如来源于丁二烯+丁二烯)和辛二烯(例如来源于丁二烯和异丁烯)、C_{12}烯烃(例如来源于乙烯基环己烯+丁二烯，或者C_4烯烃+丁二烯)、C_8乙酸酯、C_{12}乙酸酯和较高级的低聚物质。从产品物流中通过例如蒸馏除去一种或多种这类组分可能是所希望的。根据需要，从产品物流中回收的二-异丁烯可以通过氢化转化成异辛烷——一种有价值的燃料添加剂。

在步骤c)中，从产品物流中回收正丁烯基乙酸酯。这可以使用任何适合的分离装置、例如一个或多个蒸馏塔来进行。用于进行这类分离步骤的适合的装置的实例描述于WO 00/26175，尤其参考该文献的图2。WO 00/26175的全部公开在此引入作为参考。一旦被回收，根据需要，正丁烯基乙酸酯可以裂化成丁二烯和乙酸，或者循环回到反应器。当正丁烯基乙酸酯被裂化成丁二烯和乙酸时，这些组分的至少一种可以被循环回到反应器。

优选将回收的正丁烯基乙酸酯氢化，以生产乙酸丁酯。氢化可以例如在非均相条件下使用任何适合的催化剂来进行。适合的催化剂的

实例包括钌、铂、镍(例如阮内镍)和钯。这些金属可以元素金属或者金属化合物的形式使用。虽然可以使用无载体催化剂，但是优选使用负载在惰性载体、例如碳或者含硅载体上的催化剂。优选的催化剂包括负载的阮内镍，以及碳负载的钌。

氢化可以例如在20到250℃、优选40到200℃下进行。氢化可以例如在1到100barg、优选5到50barg的压力下进行。氢化可以例如在浆液中和/或在流动反应器中进行。

如步骤d)所描述的，将叔丁基乙酸酯从产品物流中回收和循环回到反应器。回收步骤可以使用任何适合的分离装置、例如蒸馏塔来进行。回收的叔丁基乙酸酯物流还可以包含其他反应产物和/或未反应的反应物，包括例如水和未反应的C_4化合物。

任选地，可以从产品物流回收仲丁烯基乙酸酯。分离的仲丁烯基乙酸酯可以循环回到反应器，或者被分离出来用于例如出售、直接使用(例如作为溶剂)或者进一步加工。在本发明的一个实施方案中，仲丁烯基乙酸酯被热裂化成丁二烯和乙酸。这些起始材料之一或者两者可以循环回到反应器，或者直接出售。

如上所述，叔丁基乙酸酯、正丁烯基乙酸酯和仲丁烯基乙酸酯是可从产品物流中收回的。这可以通过传统方法、例如通过蒸馏来实现。然而，在某些情况下，产品物流的组分具有相对类似的沸点。这可能使常规的蒸馏变得困难。

在优选的实施方案中，包含叔丁基乙酸酯、正丁烯基乙酸酯和仲丁烯基乙酸酯的产品物流的组分，可以通过共沸分离方法、例如使用共沸塔与产品物流分离。该技术包括，例如，在水的存在下将产品物流加入共沸塔。在这些条件下，可以形成水/叔丁基乙酸酯/正丁烯基乙酸酯/仲丁烯基的共沸物。共沸物可以作为工艺物流回收，优选从共沸塔的上部回收，更优选作为塔顶馏出物流进行回收。当使该工艺物流沉降时，共沸物的有机组分，即叔丁基乙酸酯、正丁烯基乙酸酯和仲丁烯基乙酸酯可以形成与水分离的层并且可以从中倾析出来。

通过进一步干燥该混合物，例如利用分子筛处理或者共沸干燥，可以将任何残余水从倾析的混合物中除去。根据需要，可以采用共沸技术，使用有机共沸剂例如环己烷。用这样的方式分离的水可以循环回到共沸塔。然后，叔丁基乙酸酯、正丁烯基乙酸酯和仲丁烯基的混

合物可以方便地通过常规的蒸馏技术进行分离，根据需要叔丁基乙酸酯和仲丁烯基乙酸酯的混合物可以循环回到反应器，这样的话它们的互相分离是不必要的。

包含未反应的乙酸和任选地水和/或反应副产品的物流可以从共沸塔的底部回收。该物流可以循环回到反应器。尤其是当存在焦油时，在循环步骤之前纯化这类物流可能是所希望的。这可以通过将该物流加入沉降槽，并使焦油作为分散相从物流的其余部分中分离出来来实现。该沉降步骤可以通过加入水而变得容易。

应当理解，上述共沸蒸馏过程可以应用于任何包含叔丁基乙酸酯、正丁烯基乙酸酯和仲丁烯基乙酸酯的工艺物流。

本发明参考以下试验来举例说明，这些试验显示了当在加成反应器中用乙酸处理、但是不去除和循环产物时，C_4物流的组成的变化。因此，试验说明了副产品的积累，这些副产品中的某些本身是有价值的材料(例如二-异丁烯)，和某些被认为具有较小用途的副产品将每隔一段时间从工业化生产中除去，以防止不挥发性副产品的过度积累。

试验1和2-乙酸与粗C_4物流的反应

在2699g乙酸和28g水中加入癸烷(65g-用作随后的气相色谱分析的内标物)和丁基化羟基甲苯(2.4g-阻聚剂)。将该混合物加入具有冷却盘管的7.5L不锈钢Parr高压釜，该高压釜安装有带式电加热器和内部控制热电偶。使用的催化剂是专利的磺酸离子交换树脂，其装在固定在冷却盘管周围的不锈钢网袋中。搅拌器的作用使液体能够流过该催化剂“床”。将该容器密封并用氮气加压吹扫几次(至10barg)，以除去空气。然后在1000rpm速度的搅拌下将混合物加热到60℃(试验1)和70℃(试验2)。一经到达温度，在氮气过压下在该容器中加入大约886g的粗C_4。用过量氮气将压力提高到希望的40barg。这样给出的乙酸与丁二烯的比值为4.34:1。

粗C_4物流的组成示于以下表1中。

将加入C_4时的时间定为零反应时间，并且将混合物在所述的温度下保持4天的时间，同时周期地取出液体样品并用气相色谱法进行分析。结果显示了产品混合物的动态状况：叔丁基乙酸酯、仲丁烯基乙酸酯和巴豆基乙酸酯主产品，以及较小量的叔丁醇、C_4烯烃和乙酸酯、C_{12}烯烃、4-乙烯基环己烷和低聚物副产品，以及未反应的丁二烯和乙酸。

下表2显示了试验1的产品组成(用气相色谱法分析)。

试验2(在70℃下进行)使用相同的组成，结果示于以下表3中。

从这些静态试验可以看到，在该反应条件下快速地形成了乙酸叔丁酯。显然，在本发明的用于处理C_4物流的适当工作条件下，乙酸叔丁酯，任选地与其他可能不是所希望的反应产物的产品一起，可以循环回到加成反应。同样明显的是，在试验1和2的静态条件下，乙酸叔丁酯的浓度在达到峰值之后逐渐地减小。据信这是由于由乙酸叔丁酯本身或者由与其处于平衡的异丁烯形成了二聚或者其他产品。从所述试验还可以看到，除这类有用的产品外，例如仲丁烯基乙酸酯和巴豆基乙酸酯(其是易于与起始材料分离的)，还存在逐渐积累的某些其他产品，例如C_8丁二烯二聚物、C_8乙酸酯和C_{12}丁二烯三聚体，其同样是有用的可分离的产品。

表1：从石脑油裂解器中得到的粗C_4物流的组成

组成	百分数(重量)
丁二烯	63.2
丁烯-1	11.1
丁烯-2	6.9
C3'	0.1
C5'	0.015
异丁烷	1.9
异丁烯	5.7
正丁烷	8.9
总计	97.815

表2：在60℃获得的产品的组成

时间 (mins)	C8 BD 二聚体	C8 乙酸酯	C12 BD 三聚体	低聚物	t-BuOAc	Sec-BuOAc	巴豆基乙酸酯	4VCH	t-BuOH
0	0.32	0.03	0.03	0.01	3.99	1.34	2.07	0.00	9.41
29	0.55	0.05	0.07	0.01	113.14	5.25	3.35	0.06	44.04
64	1.25	0.27	0.23	0.02	209.38	15.84	9.19	0.06	74.01
93	2.16	0.43	0.45	0.03	208.85	25.33	15.14	0.08	74.54
142	2.92	0.74	0.71	0.04	203.24	37.26	23.07	0.11	72.73
202	3.12	1.20	1.14	0.10	193.07	50.94	32.51	0.17	69.93
269	3.70	1.65	1.55	0.23	180.62	64.80	43.12	0.20	67.37
322	4.17	2.11	1.99	0.45	169.08	75.83	52.79	0.25	64.74
425	4.65	2.69	2.53	0.78	157.52	89.71	64.66	0.31	62.17
1369	7.31	5.21	5.67	3.98	102.14	155.93	140.23	0.84	48.82
1515	7.50	8.34	6.39	4.80	91.69	167.49	154.81	0.92	45.92
1645	8.07	8.86	6.68	5.23	87.95	171.96	161.12	1.01	44.74
1740	8.28	6.56	6.82	5.40	85.32	174.08	164.92	1.03	43.96
2803	9.79	8.16	7.83	7.23	68.96	185.73	183.16	1.34	38.40
2966	10.19	11.81	8.14	7.66	64.96	186.57	187.96	1.40	37.03
3326	10.61	9.03	8.37	8.23	60.94	186.65	189.67	1.45	35.53
4292	11.48	9.74	8.74	9.44	53.40	185.73	188.66	1.59	32.45
4464	11.79	10.07	8.94	9.82	50.97	183.80	188.66	1.62	31.56
4614	11.91	13.64	8.98	9.44	50.08	184.25	186.96	1.62	31.17
4759	12.08	13.63	8.94	9.26	49.27	184.86	186.59	1.65	30.89
5692	12.59	14.33	9.28	10.11	43.77	176.20	182.88	1.65	28.43
5816	12.86	14.55	9.40	10.50	42.56	176.04	180.45	1.68	27.90
5928	12.91	14.56	9.36	11.24	41.95	175.12	169.92	1.68	27.65

表3：在70℃获得的产品的组成

时间 (mins)	C8 BD 二聚体	C8 乙酸酯	C12 BD 三聚体	低聚物	t-BuOAC	sec BuOAc	巴豆基乙酸酯	4VCH	t-BuOH
0	0.12	0.05	0.06	0.01	1.83	1.29	1.52	0.00	2.64
12	0.39	0.10	0.05	0.10	122.36	4.36	3.04	0.08	45.02
25	0.91	0.06	0.14	0.10	195.98	11.70	6.78	0.14	58.69
36	1.24	0.08	0.28	0.10	203.69	18.22	10.57	0.14	58.47
60	1.84	0.45	0.61	0.12	195.05	30.60	18.56	0.17	55.96
117	3.10	1.15	1.36	0.23	173.51	55.88	36.28	0.22	52.14
149	3.66	1.61	1.77	0.38	161.98	68.70	46.49	0.25	49.75
176	4.56	2.49	2.79	1.06	141.45	92.44	67.01	0.31	46.06
307	5.45	3.61	3.99	1.85	120.45	117.69	92.52	0.37	41.76
1312	8.93	6.94	7.57	5.75	70.92	170.84	158.47	0.62	29.67
1434	16.20	7.80	8.38	6.58	61.98	177.00	169.52	0.65	27.11
1711	10.96	8.20	8.85	7.60	56.36	177.79	172.44	0.67	25.42
1775	10.60	8.44	8.76	7.48	54.84	179.11	173.48	0.70	24.89
2770	11.60	9.42	9.68	9.17	43.79	173.63	170.31	0.73	21.18
2892	11.92	9.77	9.66	9.55	41.06	172.13	168.51	0.76	20.16
3095	13.00	9.94	10.55	9.89	39.34	170.17	169.60	0.73	19.63
3209	12.91	10.04	10.18	9.91	38.33	169.21	168.99	0.76	19.21
4163	13.77	10.49	10.78	10.77	33.07	162.04	160.75	0.76	17.30
4196	13.91	10.67	10.63	11.37	31.86	159.76	158.58	0.76	16.76
4224	13.86	9.08	10.89	11.01	31.89	159.99	159.14	0.76	16.82